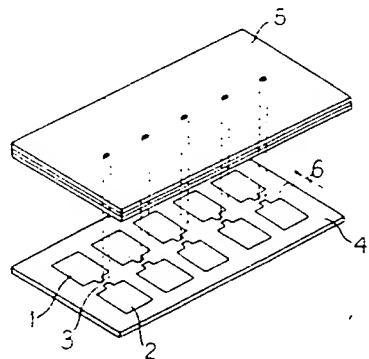


:54) MANUFACTURE OF SURFACE CONDUCTING TYPE ELECTRON
EMITTING ELEMENT

(11) 4-65050 (A) (43) 2.3.1992 (19) JP
(21) App. No. 2-174407 (22) 3.7.1990
(71) CANON INC (72) HISAMI IWAI (2)
(51) Int. Cl. H01J9/02

PURPOSE: To form a fine particle film with uniform thickness by making the resistance of the metal fine particle film at least 10 times of the resistance of a final metal fine particle film obtained by applying an organometal compound solution containing an optional content of an organometal to this metal fine particle film and firing it.

CONSTITUTION: A metal fine particle film is put in an electron emitting part 3. In this case, wettability between a solution and the surface of a substrate 4 is improved by coating the surface of the substrate 4 with the metal fine particles. At that time, the metal fine particle film formed on the surface is extremely thin and its conductivity is also extremely small, so that the film has infinite resistance as a device's resistance or resistance as high as about at least 10 times of the device's resistance of the finally obtained fine particle film. Consequently, even if the thickness of the fine particle film is uneven, it does not directly affect on unevenness of the resistance of the finally obtained device. As a result, an organometal solution is applied to the substrate 4 uniformly and a metal fine particle film with uniform thickness and uniform film quality is obtained.



BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

⑫公開特許公報 (A) 平4-65050

⑬Int. Cl. 5

H 01 J 9/02

識別記号

庁内整理番号

A 6722-5C

⑭公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 表面伝導形電子放出素子の製造方法

⑯特 願 平2-174407

⑰出 願 平2(1990)7月3日

⑮発明者 岩井 久美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑮発明者 金子 哲也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑮発明者 野村 一郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑯出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑯代理人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

表面伝導形電子放出素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 電極ギャップを隔てて位置する一対の電極と該電極ギャップに金属微粒子膜が配置された電子放出部を有する表面伝導形電子放出素子において、該金属微粒子膜の抵抗値が、該金属微粒子膜上に任意の有機金属含有量の有機金属化合物溶液を塗布・焼成することによって得られる金属微粒子膜の最終的な抵抗値の10倍以上であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法。

2. 有機金属がPd有機金属、またはAu有機金属、またはAg有機金属、またはRu有機金属であることを特徴とする請求項1記載の表面伝導形電子放出素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は表面伝導形電子放出素子の製造方法に関するものであり、特に電子放出部に形成する金属微粒子膜に関するものである。

[従来の技術]

電極ギャップを隔てて位置する一対の電極を有する表面伝導形電子放出素子の素子構成は第2図に示す通りである。同第2図において、4は石英から成る基板であり、1、2は4上に形成された電極、6は電極ギャップ。3は電子放出部を示す。従来、この電子放出素子においては、基板4上に有機金属化合物溶液(奥野製薬工業製キャタペーストCCP)をスピンドルコートを用いて回転塗布し、焼成を行うことにより、電極ギャップ6間に電子放出部3に微粒子膜を形成し、電極ギャップ6間に所望の抵抗値、すなわち素子抵抗値を得ていた。この微粒子膜を光学顕微鏡で観察すると透過光量が異なる場所があり、膜厚のバラツキが見られた。また、この素子抵抗は後述実施例で用いる電極ギャップ6の大きさと電極幅において、同一基板内の複数の素子間で2.5kΩ±2kΩ

と広い範囲にわたっており、電極1と電極2の間に電圧を印加することにより、この微粒子膜を局的に破壊・変形、もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態の電子放出部3を形成した。これにより、電子放出機能を得た表面伝導形電子放出素子から電子放出させることができる。このとき、表面伝導形電子放出素子から数mm程度離れた空間上に蛍光体基板5を配置して1kVの電圧を印加した場合、観測された同一基板内の複数の素子間のエミッション電流値は $I_e = 1.5 \mu A \pm 1 \mu A$ とばらつきを生じた。

また、第3図は前述の電子放出素子を多数個並べた画像形成装置を示すものである。7は電極配線、8は素子電極、3は電子放出部、10はグリッド電極、11は電子通過孔、12は画像形成板、13は蛍光体で電子が衝突することにより発光する。14は蛍光体の輝点である。

本画像形成装置は2つの電極配線7の間に素子を並列に並べた線状電子源とグリッド電極10でXYマトリクス駆動を行い、画像形成板12上の

蛍光体13に電子を衝突させることにより、画像形成を行う装置である。この装置において用いられる表面伝導形電子放出素子のエミッション電流値は上述のように素子間でバラツキが生じることは言うまでもない。

【発明が解決しようとする課題】

以上のように最初から所望の素子抵抗値となる有機金属化合物溶液を塗布し、焼成するという方法では金属微粒子の均一な膜は得られなかつた。このために次のような問題が生じていた。

1. 電子放出部3に微粒子膜を有する表面伝導形電子放出素子の素子抵抗は同一基板内の複数素子間でバラツキを生じ、他基板素子間でも同様のバラツキを生じる。
2. 電極ギャップ6間に電圧を印加して電子放出をさせた場合、エミッション電流値が同一基板内の複数素子間でバラツキを生じる。
3. 画像形成装置においては、各素子からのエミッション電流値がばらつくため、蛍光体13の輝度ムラが生じる。

4. 画像形成装置の蛍光体の各輝点14の光放出量がばらつくため、表示にちらつきを生じる。

上記問題点は電子放出素子としてのみならず画像形成装置としても致命的なものである。

【課題を解決するための手段】

前記問題点を解決するために本発明では、電極ギャップ6を隔てて位置する一対の電極1, 2と該電極ギャップ6に金属微粒子膜が配置された電子放出部3を有する表面伝導形電子放出素子において、該金属微粒子膜の抵抗値が、該金属微粒子膜上に任意の有機金属含有量の有機金属化合物溶液を塗布・焼成することによって得られる金属微粒子膜の最終的な抵抗値の10倍以上であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法を提供するものであり、さらには有機金属がPd有機金属、またはAu有機金属、またはAg有機金属、またはRu有機金属であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法を提供するものである。

以下、さらに詳しく本発明を説明すると、本発明の表面伝導形電子放出素子は従来と同様、第2図に示すように基板4上に形成されるもので、この基板4としてはガラス、石英等の絶縁材料が用いられる。この上に形成される電極1, 2は真空堆積法等で形成され、電極材料としてはNi, Al, Cu, Au, Pt, Ag等の金属やSnO₂, In₂O₃, ITO等の金属酸化物等を用いることができる。電極ギャップ6は0.1~100μmであれば良い。

また、本発明は第4図に示されるようなものでも良く、基板4上に設けられた段差形成層18の段差部上下端に一対の電極1, 2の各端部が位置し、該電極1, 2が該段差部をはさんで対向して電極ギャップ6を有しており、該電極ギャップ6である段差部側端面に電子放出部3を形成してなり、電極1, 2間に電圧を印加することにより、電子放出部3から電子放出するという電子放出素子の構造においても同様な効果を得ることができ

る。

上記段差形成層18としては、一般に絶縁材料を用いる。例えば、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 等及びこれらの中層物もしくはこれらの混合物でも良い。電極ギャップ6は、段差形成層18の厚みと電極1、2の厚みによって決定されるが、数10Å～数μが良い。その他の構成部材は、前述したものと同様な材料、構成を用いることができる。

また、電子放出部3に形成する金属微粒子膜の材料としてはAu、Ag、Ru、Pd等の金属の微粒子を用いることができる。この微粒子は、得ようとする金属の有機金属化合物溶液を例えばディッピングやスピント等で基板4に塗布した後、焼成することによって得られる。

なお、1回目に電子放出部に形成する金属微粒子膜を得る方法としては、上記ディッピングやスピント以外に金属材料の真空堆積法を用いることもできる。

このようにして電子放出部3を形成することができる。

があったとしても、基板4は金属微粒子が覆った表面であるため、以降の有機金属化合物溶液の塗布に対するヌレ性が非常に良好になる。従って2度目以降の有機金属化合物溶液の塗布においては、有機金属の含有率に関わらず、均一なヌレ性で基板4へ塗布され、膜厚や膜質の均一な金属微粒子膜を得ることができる。

以後2回目以降の有機金属化合物溶液の塗布・焼成を行い、最終的に所望の素子抵抗値になるように金属微粒子膜を均一に形成することができる。

2回目以降、所望の素子抵抗を得るために有機金属濃度の高い溶液を1度塗布しても良いし、また、濃度の低い溶液を多回塗布しても良く、特に有機金属の濃度・回転塗布の回数に制限はない。

[実施例]

実施例1

第1図は本実施例を説明する概略的説明図である。

できる。

[作用]

本発明によれば、上述した有機金属溶液が基板4上に均一に塗布できるため、均一な膜厚と膜質の金属微粒子膜を得ることができる。

すなわち、初めに電子放出部3に金属微粒子膜を配置する。この際、金属微粒子で基板4表面を覆うことによって基板4表面への溶液のぬれ性を向上させることができる。

但し、この際基板4の表面材質や表面形状により金属微粒子膜の膜厚分布が大きく発生する。しかし、この表面に形成された金属微粒子膜は、膜厚が非常に薄く、導電性も非常に小さいため、素子の抵抗としては無限大か、あるいは最終的に得る微粒子膜の素子抵抗の10倍程度以上の高抵抗しか示さない。従ってたとえ基板4も表面の材質や形状によって微粒子膜の膜厚にバラツキが生じっていても、最終的に得る素子抵抗のバラツキには直接影響を与えない。

ここで初めに配置した金属微粒子膜の膜厚ムラ

最初に、十分脱脂、洗浄を行った1inch×1.5inch角の石英基板4上に、通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により一対の電極1、2を5素子形成した。

電極ギャップ6は2μm、電極幅は300μmである。

電極材料は、膜厚50ÅのCrを下引きとした膜厚950ÅのNiであり、真空堆積法により成膜を行った。

この基板4上有機バジウム化合物を含む有機浴媒（奥野製薬工業製キャタベーストCCP、Pd含有量2.2g±0.5g/l：以下A液と略す）をスピントコータを用いて回転塗布し、300°C-13分間の焼成を行った。この後、該A液よりも有機Pd化合物の含有量の多い有機浴媒（奥野製薬工業製キャタベーストCCP、Pd含有量2.2g±5g/l：以下B液と略す）をスピントコータで回転塗布し、300°C-13分間の焼成を行った。

こうして得られた素子の素子抵抗をテスターで

測定したところ、 $2.5 \text{ k}\Omega \pm 0.5 \text{ k}\Omega$ となり、従来の方法と比べて素子抵抗値のバラツキが小さくなつた。

また、この素子の電子放出特性を調べるため素子を真空容器中に入れ、電極 1, 2 間に 14 V の電圧を印加し、更に、素子から 5 mm 沿直上に 1 kV の電圧を印加した蛍光体基板 5 を設置して放出電流の測定を行つた。

その結果、上記条件のもとでのエミッショニ電流 I_e は $I_e = 2.0 \mu\text{A} \pm 0.5 \mu\text{A}$ となつた。素子抵抗値と同様、従来の方法と比べてバラツキが小さくなつたことがわかる。以上説明したように本発明は同一基板および他基板の複数の表面伝導形電子放出素子について素子抵抗および特性のバラツキの小さい素子を提供することができる。

実施例 2

電極ギャップ 6 に SiO_2 薄膜を応用したたて型構造の素子を作製した。

第 4 図は本実施例を説明する為の概略的説明図

たところ、抵抗値 $R = 1.5 \text{ k}\Omega \pm 0.5 \text{ k}\Omega$ 、エミッショニ電流 $I_e = 3.0 \pm 0.5 \mu\text{A}$ とバラツキが小さくなつた。

実施例 3

実施例 1 と同様に十分脱脂洗浄を行つた石英基板 4 上に通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により電極ギャップ 6 が $2 \mu\text{m}$ 、電極幅 $300 \mu\text{m}$ の一対の電極 1, 2 を 5 素子形成した。電極材料は下引きとしての Cr (膜厚 50 \AA)、電極は Ni (膜厚 950 \AA) とした。

この基板 4 上に上述した A 液をスピニコータを用いて回転塗布し、 $300^\circ\text{C} - 13$ 分間の焼成を行つた。この後、同様にして、さらに A 液の塗布、焼成を 2 回行つた。

このようにして作成した素子について前述実施例 1 と同様の実験を行つたところ、抵抗値、エミッショニ電流とも同様にそろつた値を示した。

また、実施例 2 と同様の素子 (第 4 図) についても実施例 2 と同様にそろつた値を示した。

である。第 5 図はその電子放出部 3 を説明する為の概略的断面図である。

石英の基板 4 上に段差形成層 18 として、 SiO_2 の液体コーティング材 (東京応化工業社製 OCD) を塗布、乾燥し、厚み 3000 \AA の SiO_2 層を作成した。次に、電子放出部 3 の平面形状となるように、段差形成層 18 を HF エッティング液によりバターンエッチし、段差部を設けた。さらに、該段差部上へ、マスク真空蒸着法により、 Ni を厚み 500 \AA 成膜し、電極 1, 2 を実施例 1 と同様の形状に形成した。この時、電極ギャップ 6 部分には、成膜時のステップカバレージを悪くして、 Ni が堆積しないようにした。その後、前述実施例と同様にして、微粒子を形成して、電極ギャップ 6 に電子放出部 3 を配置した。

この後、実施例 1 と同様に本素子の電極ギャップ 6 部に Pd 微粒子膜を形成し、素子を完成した。

この素子について前述実施例同様の実験を行つ

実施例 4

実施例 1 と同様に、十分脱脂洗浄を行つた石英基板 4 上に通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により電極ギャップ 6 が $2 \mu\text{m}$ 、電極幅 $300 \mu\text{m}$ の一対の電極 1, 2 を 5 素子形成した。電極材料は下引きとしての Cr (膜厚 50 \AA)、電極は Ni (膜厚 950 \AA) とした。

この基板 4 を、初めに上述の A 液に浸し、毎秒 5 mm の速度でひきあげてディッピングコートを行い、 $300^\circ\text{C} - 13$ 分の焼成を行つた。この後、A 液よりも有機 Pd 化合物の含有量の多い B 液に浸し、同様にしてディッピングを行い、 $300^\circ\text{C} - 13$ 分間の焼成を行つた。

このようにして作成した素子について前述実施例 1 と同様の実験を行つたところ、抵抗値、エミッショニ電流とも同様にそろつた値を示した。

また、実施例 2 と同様の素子 (第 4 図) および、実施例 3 と同様の塗布方法についても他の実施例と同様にそろつた値を示した。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明は一对の相対向する電極と該電極間に設けられた金属微粒子膜からなる表面伝導形電子放出素子において、次のような効果がある。

1. 該微粒子膜を均一な厚さで形成することができる。

2. 素子を直線上にマルチに配置することにより、一様な線状電子源を得るのに効果がある。

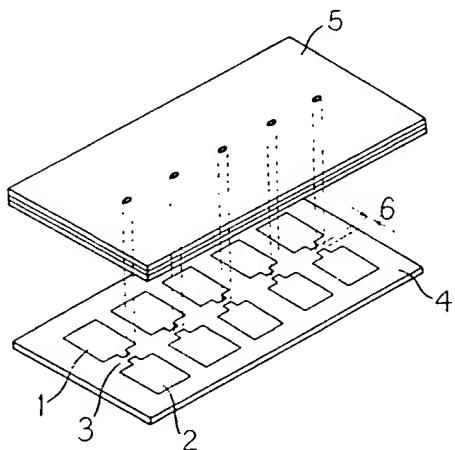
3. 特性のそろった素子ができるため、一定の規格にあった素子が多数得られ、画像形成装置として大面積化が容易になる。

4. 図面の簡単な説明

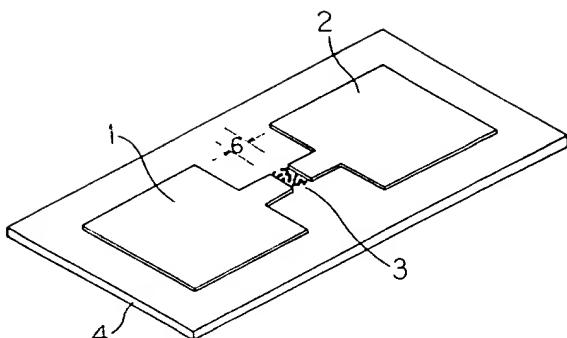
第1図は本発明の特徴を示す説明図、第2図は実施例1で作製した素子の平面図、第3図は第2図の素子をマルチに直線上に配置した図、第4図は実施例2で作製した素子の平面図、第5図は実施例2で作製した素子の断面図である。

1, 2: 電極 3: 電子放出部
4: 基板 5: 荧光体基板
6: 電極キャップ 7: 配線電極
8: 素子電極 10: グリッド電極
11: 電子通過孔 12: 画像形成板
13: 荧光体 14: 荧光体の輝点
18: 段差形成層

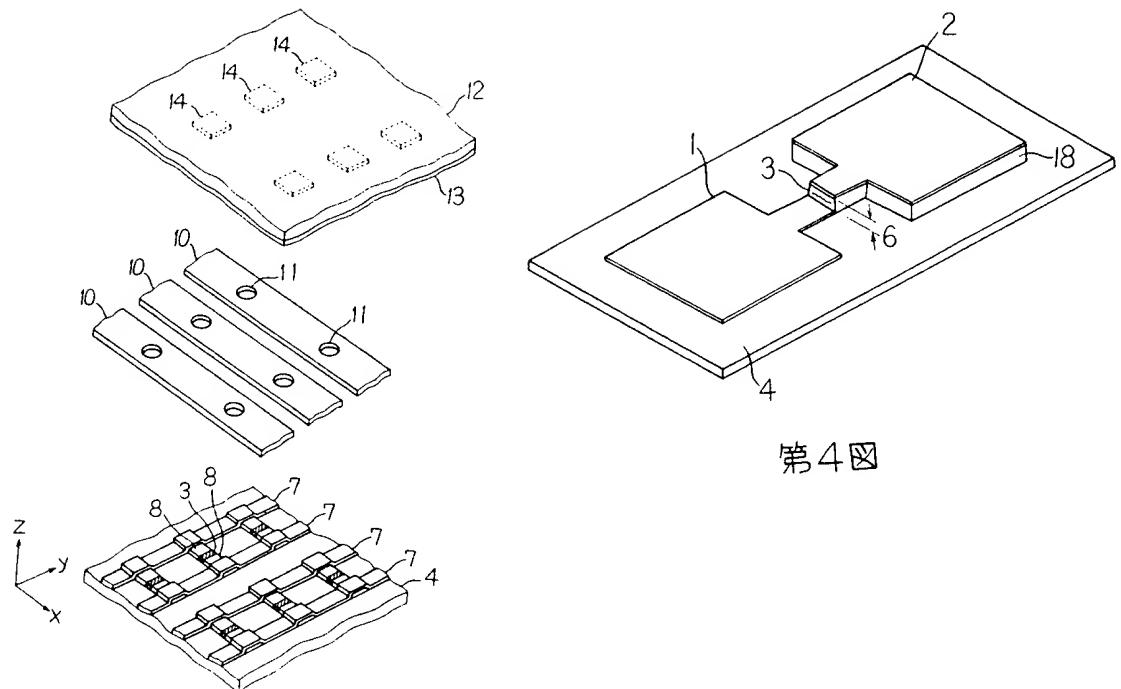
出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田善雄
リ 渡辺敏介



第1図

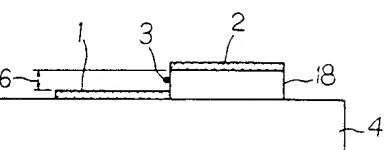


第2図



第3図

第4図



第5図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)